

УДК 537.529

© 1991

ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОГО КУБИЧЕСКОГО TII

Я. О. Довгий, И. В. Китык, Н. И. Колинько,
А. С. Крочук, А. В. Франив, М. К. Заморский

Для монокристаллов TII (пр. гр. O_h^h) впервые проведены самосогласованные расчеты зонной структуры методом нелокального псевдопотенциала. Подробно изложена соответствующая методика расчетов. Рассчитаны парциальные вклады различных зонных состояний в распределение электронной плотности. Отмечена корреляция между дисперсией зон, подвижностью валентных электронов и распределением электронной плотности. Определено генетическое происхождение различных зонных состояний и анализируется природа химсвязи.

Галогениды таллия проявляют интересные оптические и диэлектрические свойства. Они имеют высокие оптическую и статическую восприимчивости, низкие частоты фононных колебаний, у них очень существенны эффекты электрон-фононного взаимодействия [1].

Особый интерес к этим соединениям обусловлен обнаружением у них исчезновения запрещенной щели с повышением давления [2]. Однако отсутствие первопринципных расчетов зон не дает возможности объяснить наблюдаемые эффекты, а также предугадать направленность их изменения. К сожалению, на сегодняшний день имеются лишь единичные полуэмпирические расчеты зонной структуры этих соединений [3, 4].

Иодид таллия кристаллизуется в трех различных модификациях O_h^h , O_h^h и D_{3h}^{17} . Среди кристаллических типов наиболее интересной является кубическая модификация типа NaCl, которая, являясь наиболее высокосимметричной, может играть роль удобного модельного объекта для изучения свойств такого рода кристаллов. Одной из особенностей этих кристаллов является то, что, несмотря на кристаллохимическое строение, характерное для типично ионных кристаллов, они имеют значительную долю ковалентной составляющей химсвязи. Заметим, что при замещении анионов более легкими элементами значительно возрастает ионность и кристаллы приобретают ярко выраженные ионные свойства. Исходя из оценок, проведенных по модели Харрисона [5], можно установить, что ковалентность химсвязи составляет около 40 %. Это подтверждается тем, что энергетические термы p -уровня аниона ($5pI$) лежат несколько выше s -уровня катиона ($6sTl$), соответственно 9.97 и 9.92 эВ.

Следовательно, для указанных соединений центральную роль в формировании энергетического спектра будут играть эффекты обменно-корреляционного взаимодействия. Приоритетной задачей является изучение перераспределения электронных плотностей, обуславливающего соответствующие химсвязи.

С целью получения надежной информации о параметрах зонной структуры, включая дисперсию зон в k -пространстве, а также оценок электронной плотности $\rho(r)$ нами проводились первопринципные самосогласованные расчеты [6] зонной структуры TII (пр. гр. O_h^h) методом нелокального

псевдопотенциала (ПП), сохраняющего норму [7]. Для учета эффектов экранировки использовались различные модельные представления.

Исходя из теоремы Хоэнберга и Кона [8], все свойства основного состояния неоднородного взаимодействующего газа можно описать некоторыми функционалами электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. При учете внешнего поля $V(\mathbf{r})$, включающего поля ядер, полная энергия системы есть

$$E[\rho] = \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + F[\rho]. \quad (1)$$

Функционал $F[\rho]$, не зависящий от $V(\mathbf{r})$

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2)$$

включает кулоновскую, кинетическую и описывающую многоэлектронные эффекты, не учтенные в теории Хартри, обменно-корреляционную энергию электронов.

Минимальное значение полной энергии соответствует точному значению функции $\rho(\mathbf{r})$ для основного состояния системы в предположении, что число электронов остается постоянным

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right\} = 0. \quad (3)$$

Обменно-корреляционный функционал E_{xc} , необходимый для решения (3), следуя аппроксимации локальной плотности [8, 9], можно представить как

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho), \quad (4)$$

где ε_{xc} — вклад обмена и корреляции в полную энергию однородного взаимодействующего газа плотности $\rho(\mathbf{r})$ в расчете на 1 электрон

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c. \quad (5)$$

Обменную энергию Гаспара—Кона—Шема можно представить в виде

$$\varepsilon_x = -0.4582/r_s, \quad (6)$$

где

$$r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}. \quad (7)$$

Для учета корреляции предложено несколько интерполяционных формул. Нами использовался комбинированный вариант. В случае $r_s > 1$ применялась формула Кеферли—Алдера [10]

$$\varepsilon_c^{CA} = -0.1432 / (1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s). \quad (8)$$

Для корреляционной энергии в пределе высокой плотности использовался результат Гелл—Манна и Бракнера [11]

$$\varepsilon_c^{GM} = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s. \quad (9)$$

Выражения (8), (9) записаны в параметризованной Пердю и Цунгером форме [12]. Заменяя вариационную производную $T[\rho]$ оператором кинетической энергии

$$\delta T[\rho] / \delta \rho = (-\hbar^2/2m) \nabla^2 \quad (10)$$

и используя для плотности валентных электронов выражение

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N |\psi_{nk}(\mathbf{r})|^2, \quad (11)$$

где N — число электронов, после выполнения нормированного варьирования по новым переменным, приходим к одноэлектронному уравнению Шредингера

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_i(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(\rho) \right\} \psi_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}, \quad (12)$$

где $E_{n\mathbf{k}}$ — множители Лагранжа, образующие спектр энергий одночастичных состояний. Собственные функции гамильтониана имеют вид $\Psi_{n\mathbf{k}} = \exp(i(\mathbf{k}, \mathbf{r})) U_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, где \mathbf{k} — волновой вектор с вещественными компонентами, $U_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — комплексная амплитуда.

Обменно-корреляционный потенциал химически однородного взаимодействующего газа μ_{xc} равен [7]

$$\mu_{xc} = \varepsilon_{xc} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{xc}}{dr_s}. \quad (13)$$

Выражения для μ_{xc} с учетом обменного члена Гаспара—Кона—Шема и корреляционного члена Кеерли—Алдера либо Гелл—Манна—Бракера соответственно имеют вид

$$\begin{aligned} \mu_{xc}^{CA} = & -\frac{0.6193}{r_s} - \frac{0.1432}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \times \\ & \times \left[1 + \frac{0.5264\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}{3(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)} \right], \end{aligned} \quad (14)$$

$$\mu_{xc}^{GMB} = -0.6193/r_s + 0.031 \ln r_s - 0.0583. \quad (15)$$

Полный ионный потенциал $V_i(\mathbf{r})$ записывается как сумма основного кулоновского потенциала $V_{\text{core}}(\mathbf{r})$, не зависящего от орбитального квантового числа l , и нелокальной части потенциала $\Delta V_l^{\text{ion}}(\mathbf{r})$, создаваемого валентными электронами

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{\text{core}}(r) + \sum_l \Delta V_l(r) \hat{P}_l, \quad (16)$$

где \hat{P}_l — проекционный оператор. Потенциал ядра, происходящий от эффективных ядерных зарядов гауссовского типа, имеет вид

$$V_{\text{core}}(r) = -\frac{Z_v e^2}{r} \sum_{i=1}^2 c_i^{\text{core}} \operatorname{erf}[(\alpha_i^{\text{core}})^{1/2} r], \quad (17)$$

где Z_v — заряд валентных электронов. Потенциал $\Delta V_l(r)$ описывается определенным набором функций гауссовского типа

$$\Delta V_l(r) = \sum_{i=1}^3 (A_i^l + r^2 A_{i+3}^l) \exp(-\alpha_i^l r^2). \quad (18)$$

Коэффициенты A_i^l и α_i^l получены таким образом [7], чтобы выполнялось условие сохранения нормы в одноэлектронной задаче Хартри—Фока—Слэтера—Дирака. Для проведения непосредственных расчетов необходимо ортогональное преобразование коэффициентов A_i^l [6]. Существенным преимуществом данного ПП является преодоление «проблемы ортогонализационной дырки», что позволяет избежать искажений $\rho(\mathbf{r})$ и соответственно поправок экранирующего потенциала Хартри $V_H(\rho)$ и μ_{xc} -потенциала в процессе проведения самосогласования.

Таким образом, матричные элементы эрмитовой матрицы, представляющей собой одноэлектронный гамильтониан (12) в базисе плоских волн (ПВ), определяются выражением

$$\langle \mathbf{k}_1 | \hat{H} | \mathbf{k}_2 \rangle = \frac{\mathbf{k}_1^2}{2} \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} + \sum_{\alpha} S^{\alpha}(\mathbf{q}) V_i^{\alpha}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) +$$

$$+\frac{4\pi}{|\mathbf{q}|^2} \rho(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \mu_{xc}(\rho), \quad (19)$$

где \mathbf{G}_m — векторы обратной решетки, $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i$, $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k} + \mathbf{G}_j$, $\mathbf{q} = \mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j$.
Структурный фактор иона типа α

$$S^\alpha(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_s} \sum \exp(-i\mathbf{q}\tau_{\alpha\nu}), \quad (20)$$

где $\tau_{\alpha\nu}$ — вектор, определяющий положение ν -го иона сорта α в элементарной ячейке; N_s — общее число атомов всех сортов в элементарной ячейке.

Форм-фактор ПП иона типа α

$$V_i^\alpha(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{1}{\Omega'} \int d^3\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}_1\mathbf{r}) \left\{ V_{\text{core}}^\alpha(\mathbf{r}) + \sum_l \Delta V_l^\alpha(\mathbf{r}) \hat{P}_l \right\} \exp(i\mathbf{k}_2\mathbf{r}), \quad (21)$$

где $\Omega' = \Omega/N_s$ — атомный объем. Входящие в (21) аналитические выражения имеют вид

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V_{\text{core}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = -\frac{4\pi Z_e e^2}{\Omega' q^2} \sum_{i=1}^2 C_i^{\text{core}} \exp\left(-\frac{q^2}{4\alpha_i^{\text{core}}}\right), \quad (22)$$

$$\langle \mathbf{k}_1 | \Delta V_l(r) | \mathbf{k}_2 \rangle = \frac{4\pi}{\Omega'} (2l+1) P_l(\cos \theta_{\hat{\mathbf{k}}_1 \hat{\mathbf{k}}_2}) T_l, \quad (23)$$

где

$$\cos \theta_{\hat{\mathbf{k}}_1 \hat{\mathbf{k}}_2} = \frac{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}{k_1 k_2}, \quad T_l = \sum_{i=1}^3 \{A_i^l M_1^l + A_{i+3}^l M_2^l\}, \quad (24), (25)$$

$$M_1^l = \int_0^\infty dr r^2 j_l(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}) \exp(-\alpha_i^l r^2) j_l(\mathbf{k}_2 \mathbf{r}),$$

$$M_2^l = \int_0^\infty dr r^4 j_l(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}) \exp(-\alpha_i^l r^2) j_l(\mathbf{k}_2 \mathbf{r}), \quad (26), (27)$$

j_l — сферические функции Бесселя, $P_l(x)$ — полином Лежандра. Для интегралов (26), (27) в работе [6] получены аналитические выражения.

Монокристаллы ПП (тип NaCl) имеют параметр решетки $a = 6.49 \text{ \AA}$. Векторы обратной решетки имеют вид: $\mathbf{B}_1 = (-2\pi/a; 2\pi/a; 2\pi/a)$, $\mathbf{B}_2 = (2\pi/a; -2\pi/a; 2\pi/a)$, $\mathbf{B}_3 = (2\pi/a; 2\pi/a; -2\pi/a)$. В элементарной ячейке находятся две формульные единицы с позициями атомов $\tau_1, \tau_2 = (0; 0; 0)$ и $\tau_1, \tau_2 = (1/2; 1/2; 1/2)$.

В данной работе для приближенного расчета $\rho(\mathbf{r})$ применен метод специальных точек (СТ) [13]. Нами использовались СТ, полученные Чеди и Коэном [14] для гранецентрированной кубической решетки (координаты векторов \mathbf{k}_i^s приведены в единицах $2\pi/a$):

$$\mathbf{k}_1^s = (3/4; 1/4; 1/4), \quad \gamma_1 = 3/4; \quad \mathbf{k}_2^s = (1/4; 1/4; 1/4), \quad \gamma_2 = 1/4. \quad (28)$$

Учитывая нелокальность расчета, число СТ увеличили [15] до четырех и соответственно изменили весовые множители γ_i . Таким образом, $\rho(\mathbf{r})$ рассчитывалось в виде [16]

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{2e}{\Omega |G_0|^2} \sum_{i=1}^M \gamma_i \sum_{n=1}^{N_{ps}} \left| \sum_{\mathbf{G}_m} a_n(\mathbf{G}_m, \mathbf{k}_i^s) \sum_{\mathbf{R} \in G_0} \exp(-i\mathbf{R}\mathbf{G}_m(\mathbf{r} - \tau_{\mathbf{R}})) \right|^2, \quad (29)$$

где общее число заполненных (валентных) зон равно

$$N_{vz} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} N_{\alpha}. \quad (30)$$

Поскольку в теории формализма электронной плотности фундаментальной варьируемой функцией является $\rho(\mathbf{r})$, критерий самосогласования состоит в удовлетворении условия $|\rho_{\text{вых}}^m - \rho_{\text{вх}}^m| < \epsilon$ после m -й итерации. Однако в данной работе в качестве критерия было принято условие совпадения собственных значений $E(\mathbf{k})$ m -й и $(m-1)$ -й итераций с точностью до 0.05 %. Учитывая, что при наличии узких энергетически «локализованных» зон значения $\rho(\mathbf{r})$ и $E(\mathbf{k})$ сильно осциллируют, в [17, 18] применили метод демпфирования заряда.

Нахождение собственных значений эрмитовой матрицы осуществлялось QR-методом для 347 ПВ в 137 точках первой зоны Бриллюэна (ЗБ). Значительное число итераций самосогласования обусловлено выбором в качестве исходного неэкранированного ПП. На рис. 1 показано изменение энергий валентных зон в т. Λ в зависимости от числа итераций.

Полная зонная диаграмма ПП показана на рис. 2. Видно, что ширина запрещенной зоны находится вблизи т. L и составляет 2.37 эВ. Для сравнения экспериментальное значение равно 2.7 эВ [3]. Рассчитанная валентная зона имеет незначительную дисперсию в k -пространстве с максимальным значением вблизи т. L (до 1.48 эВ/Å). В то же время вблизи

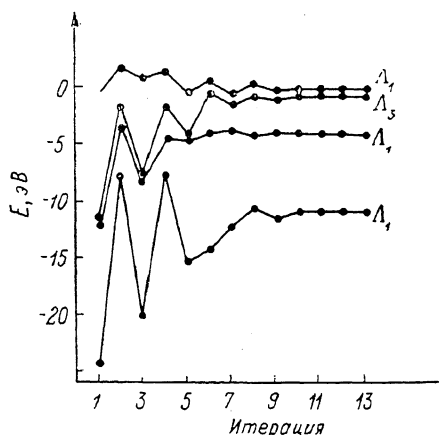


Рис. 1. Изменение энергий валентных зон в т. Λ в зависимости от числа итераций.

т. Γ соответствующие значения не превышают 0.2 эВ/Å. Слабая дисперсия самой нижней валентной зоны указывает на ее квазиостовный характер. Расположенная на 1 эВ от трех зон, формирующих вершину ВЗ, отщеплена на 1 эВ от трех зон, формирующих вершину ВЗ. В зоне проводимости (ЗП) наибольшую дисперсию проявляют ветви, прилегающие к центру ЗБ (до 2.1 эВ/Å).!

Критерием правильности выбора модели и проводимых расчетов является точность воссоздания экспериментальных результатов, в частности оптических данных по фундаментальному отражению. К сожалению, на сегодняшний день имеются экспериментальные данные по пленкам [3], для которых данные по максимумам в глубине фундаментального отражения могут несколько отличаться от данных для монокристаллов. Основываясь на результатах наших расчетов, полученные в работе [3] данные фундаментального отражения можно интерпретировать следующим образом. Максимумы при 3.6 и 3.75 эВ обусловлены переходами на линии Σ : $\Sigma_{3, \nu} \rightarrow \Sigma_{1, \sigma}$ и в окрестности т. L : $L'_{2, \nu} \rightarrow L_{3, \sigma}$ (рассчитанные значения 3.68 и 3.82 эВ соответственно). Группа полос в области 4.30—4.42 эВ, по-видимому, обусловлена разрешенными оптическими переходами $L'_{3, \nu} \rightarrow L_{1, \sigma}$ и $\Sigma_{3, \nu} \rightarrow \Sigma_{2, \sigma}$. Переходу, разрешенному на линии W : $W_{2, \nu} \rightarrow W_{1, \sigma}$ (рассчитанное значение 5.16 эВ), соответствует максимум при 5.3 эВ.

Полученные контуры распределения электронной плотности в плоскости XY (рис. 3) подтверждают смешанный ионно-ковалентный тип химсвязи в данном соединении, причем наличие зарядовых уплотнений (55 e/Ω) в направлениях $T1-I$ указывает на значительную долю ковалентной связи. В то же время налицо очень слабая гибридизация катион-катионных и анион-анионных связей и перераспределение электронного заряда в сторону аниона. Максимальная локализация электронов наблюдается по линии катион-анион на удалении 0.71—0.8 Å от аниона.

Важнейшим критерием подвижности и локализации электронов является производная dp/dr , которая для направления катион-анион составила $77 (e/\Omega)/\text{Å}$. Для сравнения в направлении анион-анион она составляет $97 (e/\Omega)/\text{Å}$, т. е. электроны более локализованы, что соответствует слабой гибридизации анион-анионных связей. Вблизи катиона локализовано меньшее количество заряда и $dp/dr = 25.32 (e/\Omega)/\text{Å}$ по направлению Γ_1-I , в то время как в направлении $\Gamma_1-\Gamma_1$ эти значения равны $37.2 (e/\Omega)/\text{Å}$. Прослеживается отчетливая связь между эффективной массой $m^*/m_0 = \hbar^2/(\partial^2 E/\partial k^2)$ и степенью локализации заряда dp/dr . В частности, наименьшей подвижности носителей соответствует максимальная эффективная масса m^*/m_0

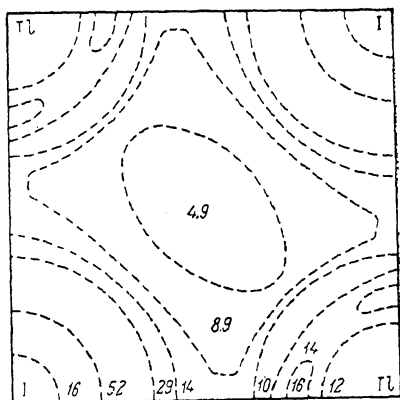


Рис. 3. Контурные распределения полной электронной плотности в плоскости XY монокристаллов ПП.

(около 0.40) вблизи направлений с разреженным зарядом, минимальной эффективной массе ($m^*/m_0 \approx 0.08$) — делокализация носителей по линии катион-анион.

Для определения генетического происхождения конкретных зон определялись электронные плотности компонент, относящихся к различным неприводимым представлениям.

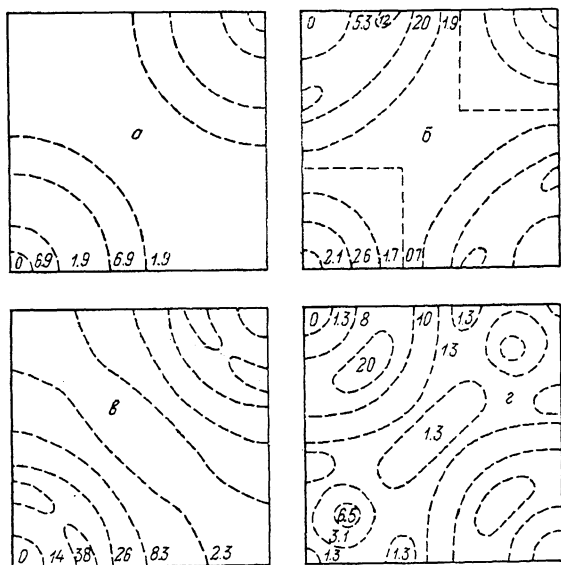


Рис. 4. Парциальные электронные плотности для различных неприводимых представлений в т. Г: $\Gamma_{1,v}$ (а), $\Gamma'_{2,v}$ (б), $\Gamma_{15,v}$ (в), $\Gamma'_{25,c}$ (г).

Для состояний преобразующихся по неприводимым представлениям $\Gamma_{1,v}$ (рис. 4, а) и $L_{1,v}$ (рис. 5, а) наблюдается сферическое распределение заряда со степенью локализации носителей 31.07 и 26.01 $(e/\Omega)/\text{Å}$ соответственно. Следовательно, 40 % $5s$ -состояний I формируют нижнюю ВЗ.

На рис. 4, б; 5, б приведены соответствующие контуры распределения для $\Gamma'_{2,v}$ - и $L'_{2,v}$ -состояний. Если в т. Г доминируют $6s$ -состояния Γ_1 и $5s$ -состояния I, то в случае L'_2 наряду с $6s$ -состоянием таллия проявля-

ется вклад гибридизации (p_x-p_y) блоховских орбиталей I. Для этих состояний наблюдается различие и в локализации электронов: 19.7 и 23.92 (e/Ω)/Å в направлениях T1—I и T1—T1 соответственно для $\Gamma'_{2, \nu}$, а для $L'_{2, \nu}$ — 6.24 и 8.23 (e/Ω)/Å. Это указывает на сильную анизотропию эффективных масс по линии Λ ЗБ.

Наиболее информативными с точки зрения формирования электронных свойств являются образующие вершину ВЗ $\Gamma_{15, \nu}$ (рис. 4, в) и $L'_{2, \nu}$ (рис. 5, г) состояния. Для $\Gamma_{15, \nu}$ характерно отсутствие вклада таллия при домини-

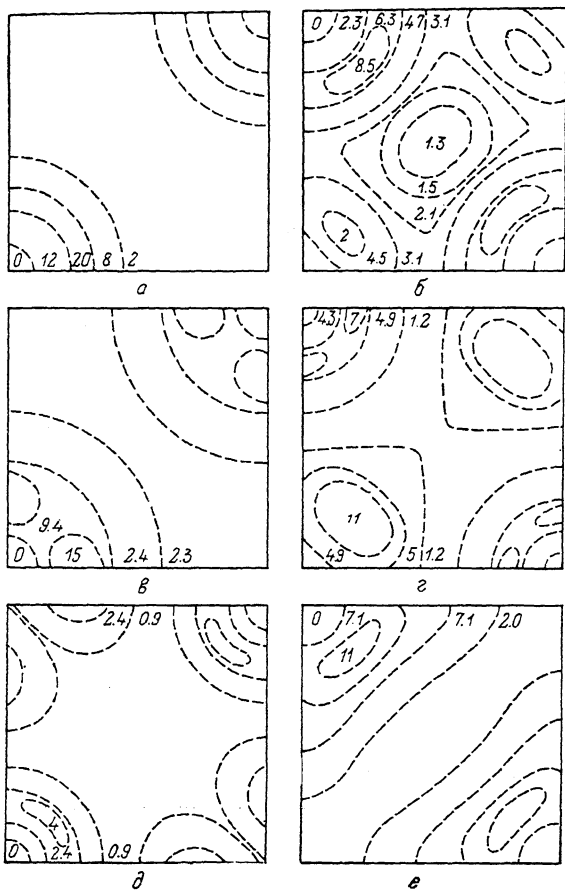


Рис. 5. Контуры распределения компонент для различных неприводимых представлений в т. L : $L_{1, \nu}$ (а), $L'_{2, \nu}$ (б), $L'_{3, \nu}$ (в), $L'_{2, \nu}$ (г), $L_{1, c}$ (д), $L'_{2, c}$ (е).

рующем влиянии сильно локализованных (до 55.3 (e/Ω)/Å) $5pI$ -орбиталей ($\approx 60\%$). Для $L'_{3, \nu}$ -состояния (рис. 5, в), сформированного в основном (p_x+p_y)-орбиталями иода (вклад до 69% в общую плотность), также характерна значительная локализация с выраженной асимметрией подвижности (от 15 до 19 (e/Ω)/Å). В случае $L'_{2, \nu}$ картина распределения электронной плотности формируется (p_x-p_y)-орбиталями иода и незначительно s -орбиталями T1. В работе [19] с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии обнаружена примесь s -орбиталей катиона и p -орбиталей галогена в наивысшей ВЗ для кубических галогенидных соединений таллия, что подтверждает достоверность полученных нами карт распределения.

Рассмотрим распределение виртуальной плотности зон проводимости, для которых характерна особая делокализация, что отражается и на дисперсии $E(k)$. В частности, для $\Gamma'_{25, c}$ -состояния (рис. 4, г) $dp/dr=23$ (e/Ω)/Å

при отсутствии катион-катионной гибридизации. Для $L_{3, c}$ (рис. 5, e) подвижность носителей резко возрастает ($7 (e/\Omega)/\text{Å}$) в отличие от $L_{1, c}$, где локализация значительно сильнее (рис. 5, d).

Проведенные исследования указывают на корреляцию между степенью локализации электронного заряда, подвижностью и эффективной массой носителей.

Очень существенным фактором является оценка компонент химических связей. Для этой оценки мы ввели параметр ковалентности химсвязи, определяемый как отношение минимального заряда на связи к их среднему значению. Он оказался равным 31 %, что неплохо согласуется с оценками по Харрисону (около 40 %). Полученные результаты дают возможность провести подробный анализ парциальных вкладов для различных стереопроекции.

Таким образом, на примере кристаллов III продемонстрирована возможность изучения корреляции между кинетикой носителей, эффективными массами, структурой фундаментальных спектров и природой химсвязей.

Список литературы

- [1] Соболев В. В. Зоны и экситоны галогенидов металлов. Кишинев: Штиинца, 1987. 264 с.
- [2] Van Dyke J. P., Samara G. A. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 12. P. 4935.
- [3] Heidrich K., Staudе W., Treusch J., Overhof H. // Sol. St. Comm. 1975. V. 16. N 8. P. 1043.
- [4] Treusch J. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 21. P. 1343.
- [5] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. 381 с.
- [6] Довгий Я. О., Заморский М. К., Китык И. В., Колиньюко Н. И., Спиротюк С. В. // Препринт АН УССР ИТФ. 1989. ИТФ-89-19Р.
- [7] Bachelet G. B., Hamman D. R., Schluter M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 8. P. 4199.
- [8] Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. N 3. P. 864.
- [9] Kohn W., Sham L. J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. N 3. P. 1133.
- [10] Ceperley D. M., Alder B. J. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 7. P. 566.
- [11] Gell-Mann M., Brueckner K. A. // Phys. Rev. 1957. V. 106. N 2. P. 364.
- [12] Perdew J. P., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5048.
- [13] Balderechi A. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 12. P. 5212.
- [14] Chadi D. J., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 12. P. 5747.
- [15] Эварестов Р. А., Смирнов В. П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л., ЛГУ, 1987. 375 с.
- [16] Золотарев М. Л., Поплавной А. С. // Деп. в ВИНТИ. 1986. № 5944-B86 Деп. 32 с.
- [17] Немошкаленко В. В., Антонов В. Н. Зонная теория металлов. Киев: Наукова думка, 1985. 405 с.
- [18] Хартри Д. Р. Расчет атомных структур. М.: ИЛ, 1960. 192 с.
- [19] Porte L., Tranquard A. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 56. N 2. P. 466.

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступило в Редакцию
1 августа 1990 г.